



PCT

 INTERNATIONALE ANWENDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C08G 18/08, 18/40 C09D 175/04		(11) Internationales Veröffentlichungsnummer: WO 90/01041	
(1) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP89/00868		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. Februar 1990 (08.02.90)	
(22) Internationales Anmeldedatum: 24. Juli 1989 (24.07.89)		(74) Anwalt: LEIBERT, Eimar, BASF Lacke + Farben AG, Patentabteilung, Postfach 61 23, D-4400 Münster (DE).	
(30) Prioritätsdaten: P 38 25 278.3	26. Juli 1988 (26.07.88) DE	(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.	
(71) Anmelder für alle Bestimmungsstaaten außer US: BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT (DE) DE: Max-Planck-Straße 80, D-4400 Münster (DE).		Verföffentlicht Mit internationalen Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.	
(72) Erfinder und (73) Erfinder/Amelder (nur für US): HILL, Hans-Dieter (DE/DE); In der Schüde 24, D-5060 Bertisch-Gladbach (DE); WIEDLITZ, Stefan (DE/DE); Am Broekhoff 15, D-4400 Münster (DE); DOBELSTEIN, Arnold (DE/DE); Emil-Nolde Weg 95, D-4400 Münster (DE); MÜLLER, Horst (DE/DE); Pilzweg 10, D-5000 Köln (DE).			
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING MULTILAYER PROTECTIVE AND/OR DECORATIVE COATINGS ON THE SURFACES OF SUBSTRATES			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MEHRSCICHTIGEN, SCHÜTZENDEN UND/ODER DEKORATIVEN ÜBERZÜGEN AUF SUBSTRATÖBERFLÄCHEN			
(57) Abstract <p>The invention concerns a basecoat/clearcoat in which the basecoat composition used contains a polyurethane resin as a film-forming material. The polyurethane resin is made by first preparing an intermediate product from (A) a mixture of 10-50 mol-% of linear polyetherdiols and 90-10 mol-% of polyesterdiols, (B) diisocyanates, (C) compounds containing two groups which react with isocyanate groups, at least some of these compounds having a group capable of forming an anion. The free isocyanate groups of this intermediate product are subsequently reacted with (D) polyols containing at least three hydroxyl groups, and the reaction product thus obtained is then converted into an aqueous phase. Whereby a) the polyesterdiol is made from diols and an acid component consisting of 60-100 % by weight of aliphatic dicarboxylic acids with not more than 18 C-atoms and of 40-0 % by weight of aliphatic dicarboxylic acids with 2 to 18 C-atoms, b) the ratio by equivalents of the OH-groups to the sum of the OH-groups in (A) and the reactive groups in (C) is 2:1 to 1.05:1, c) the ratio by equivalents of the OH-groups in component (D) to the NCO-groups in the intermediate product is 0.5:1 to 4:1.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft ein Basecoat/Clearcoat-Verfahren, bei dem die eingesetzte Basisbeschichtungs-Zusammensetzung als flüchtlendes Material ein Polyurethanharz enthält, das herstellbar ist, indem aus (A) einer Mischung aus 10 bis 90 mol-% linearen Polyetherdiolen und 90 bis 10 mol-% Polyesterdiolen, (B) Diisocyanaten, (C) Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthalten, wobei zumindest ein Teil dieser Verbindungen mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, ein Zwischenprodukt hergestellt worden ist, dessen freie Isocyanatgruppen anschließend mit (D) mindestens drei Hydroxygruppen enthaltenden Polyolen, umgesetzt worden sind und das so gewonnene Reaktionsprodukt in eine wässrige Phase überführt worden ist, wobei a) das Polyesterdiol aus Diolen und einer Säurekomponente, die zu 60 bis 100 Gew.-% aus aliphatischen Dicarbonsäuren mit mehr als 18 C-Atomen und zu 40 bis 0 Gew.-% aus aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen besteht, hergestellt worden ist, b) das Äquivalenzverhältnis der NCO-Gruppen zu der Summe der OH-Gruppen von (A) und der reaktiven Gruppen von (C) 2:1 bis 1,05:1 beträgt und c) das Äquivalenzverhältnis der OH-Gruppen der Komponente (D) zu den NCO-Gruppen des Zwischenproduktes 0,5:1 bis 4:1 beträgt.</p>			

1

Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen, schützenden
und/oder dekorativen Überzügen auf Substratoberflächen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Überzügen
auf Substratoberflächen, wasserverbindbare Überzugsmittel
auf der Basis eines Polyurethanharzes als filmbildendem
Material zur Herstellung der Überzüge sowie die Verwendung
dieser wasserverbindbaren Überzugsmittel zur Herstellung von
mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Überzügen
auf Substratoberflächen.

Insbesondere bei der Automobillackierung, aber auch in ande-
ren Bereichen, in denen man Überzüge mit guter dekorativer
Wirkung und gleichzeitig einen guten Korrosionsschutz
wünscht, ist es bekannt, Substrate mit mehreren, übereinan-
der angeordneten Überzugsschichten zu versehen.

Mehrschichtlackierungen werden bevorzugt nach dem sog.
"Basecoat-Clearcoat"-Verfahren aufgebracht, d.h. es wird ein
pigmentierter Basislack vorlackiert und nach kurzer Abluft-
zeit ohne Einbrennschritt ("Nag-in-Nag"-Verfahren) mit Klar-
lack überlackiert. Anschließend werden Basislack und Klar-
lack zusammen eingebrannt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vermögensstaaten auf den Kopfzügen der Schriften, die internationale
Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichten.

AT Österreich	DS Spanien	ML Mali
AU Australien	FI Finnland	MR Marokko
BB Belgien	FR Frankreich	MW Malawi
BE Belgien	GA Gabon	NL Niederlande
BF Bights Faso	GB Vereinigte Königreich	NO Norwegen
BR Brasilien	GR Griechenland	RO Rumänien
BU Bulgarien	IE Irland	SD Sudan
CA Kanada	IT Italien	SI Slowenien
CC Zentrale Afrikanische Republik	JP Japan	SN Senegal
CG Kongo	KR Republik Korea	SU Soviet Union
CH Schweiz	KG Kirgisistan	TD Tunesien
CK Cooks Inseln	LI Lichtenstein	TG Togo
DE Deutschland	LU Luxemburg	US Vereinigte Staaten von Amerika
DK Dänemark	MC Monaco	
	MG Madagaskar	

2

3

1 Besonders große Bedeutung hat das "Basecoat-Clearcoat"-Verfahren bei der Applikation von Automobil-Metalleffektlacken erlangt.

5 Wirtschaftliche und ökologische Gründe haben dazu geführt, daß versucht wurde, bei der Herstellung von Mehrschichtüberzügen wäßrige Basisbeschichtungszusammensetzungen einzusetzen.

10 Überzugsmittel zur Herstellung von Basissschichten für mehrschichtige Automobillackierungen müssen nach dem heute üblichen rationalen "Na₃-in-Na₃"-Verfahren verarbeitet sein, d.h. sie müssen nach einer möglichst kurzen Vortrocknungszeit mit einer (transparenten) Deckschicht überlackiert werden können, ohne störende Anlöseerscheinungen zu zeigen.

15 Bei der Entwicklung von Überzugsmitteln für Basissschichten von Metalleffektlacken müssen außerdem noch weitere Probleme gelöst werden. Der Metalleffekt hängt entscheidend von der Orientierung der Metallpigmentteilchen im Lackfilm ab. Ein im "Na₃-in-Na₃"-Verfahren verarbeiteter Metalleffektbasislack muß demnach Lackfilme liefern, in denen die Metallpigmente nach der Applikation in einer günstigen räumlichen Orientierung vorliegen und in denen diese Orientierung schnell so fixiert wird, daß sie im Laufe des weiteren Lackierprozesses nicht gestört werden kann.

20 Bei der Entwicklung von wasserverdünnbaren Systemen, die die oben beschriebenen Forderungen erfüllen sollen, treten auf die besonderen physikalischen Eigenschaften des Wassers zurückzuführende, schwer zu lösende Probleme auf, und bis heute sind nur wenige wasserverdünnbare Lacksysteme bekannt, die als Basisbeschichtungszusammensetzungen im oben dargelegten Sinne verwendet werden können.

1 So sind beispielsweise aus der DE 35 45 618 Verfahren gemäß Oberbegriff des Hauptanspruchs sowie wäßrige Überzugsmittel zur Herstellung von Basissschichten für mehrschichtige Lackierungen bekannt. In bezug auf die Belastbarkeit des

5 Schichtenaufbaus im Schweißwasserkonstantklima nach DIN 50017 (Ausgabe Oktober 1982) und in bezug auf den nach mehrwöchiger Lagerung der wäßrigen Basisbeschichtungszusammensetzung erzielbaren metallischen Effekt (kurz Effekstabilität genannt), sind das Verfahren bzw. die Überzugsmittel noch verbesserungsbedürftig.

10 Auch aus der EP-A-256 540 ist ein "Na₃-in-Na₃"-Verfahren für die Mehrschichtlackierung bekannt. Die dort eingesetzten Basislacke enthalten als filmbildendes Material ein Gemisch aus 1) 90 bis 40 Gew.-% eines hydroxygruppenthaltigen Polymerisatharzes und 2) 10 bis 60 Gew.-% einer Polyurethanispersion, wobei die Summe der Komponenten 1) und 2) stets 100 Gew.-% ergibt. Die verwendeten harnstoffgruppenthaltigen Polymerethandispersionen führen aber zu schnell trocknenden Überzugsmitteln, die für eine praktische Verwendung vor allem in Serienlackierprozessen ungeeignet sind, weil sie in den zur Anwendung kommenden Applikationsgeräten so gut haften, daß sie nur unter großen Schwierigkeiten wieder entfernt werden können. Dadurch ist ein vor allem in der Automobilserienlackierung sehr oft schnell durchzuführender Wechsel der applizierten Lacksysteme (z.B. Farbtonwechsel) nicht möglich.

20 Zusätzlich sind die Überzugsmittel der EP-A 256 540 noch in bezug auf die Haftung und die Steinschlagbeständigkeit verbesserungsbedürftig.

25 Aus der US-PS 4,423,179 sind wäßrige und lösemittelhaltige Polyurethan-Beschichtungsmassen bekannt, die als Härter 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Härter plus Bindemittel, Ammonoplastharze enthalten. Die Polyurethan-Bindemittelkomponente wird in einer Menge von 50 bis 95 Gew.-%, bezogen auf Härter

1 plus Bindemittel, eingesetzt und hergestellt durch Umsetzung
eines Diisocyanates mit einem Polyesterpolyol und ggf. anderen hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen. Die eingesetzten Polyesterpolyole weisen ein mittleres Molekulargewicht von 1000 bis 4000 auf und werden hergestellt aus Polyolen und einer Säurekomponente, die zu 60 bis 100 Gew. % aus einer Di-merfettsäure besteht. Diese Reaktion zwischen dem Polyesterpolyol und ggf. anderen OH-Komponenten und dem Diisocyanat wird ggf. durch Zusatz von einem multifunktionellen Alkohol, z.B. Aminoalkohol oder Triol, zum gewünschten Zeitpunkt beendet. Im Fall der wäßrigen Beschichtungsmassen wird außerdem zur Erzielung der Wasserdispersierbarkeit ein Teil der Isocyanatgruppen mit Verbindungen umgesetzt, die eine Säuregruppe und in α -Stellung mindestens 2 gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen besitzen. Anschließend erfolgt Neutralisation der Säuregruppen mit einem Amin.

20 Hinweist auf die Eignung dieser Beschichtungssysteme als Metall-Basislack in dem 2-Schicht-"Naß-in-Naß"-Verfahren finden sich in dieser Schrift ebenso wenig wie Hinweise auf die speziellen Erfordernisse an Polyurethan-Bindemittel für dieses Verfahren.

25 Der Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Überzügen auf Substratoberflächen zur Verfügung zu stellen, bei dem Überzüge mit hoher Belastbarkeit im Schweißwasserumstandsklima (SKK) nach DIN 50017 (Ausgabe Oktober 1982) erhalten werden. Weiterhin sollen auch nach längerfristiger Lagerung des Basislackes Überzüge mit guten Eigenschaften erhalten werden. So sollte insbesondere bei Metall-Basislacken für das "Naß-in-Naß"-Verfahren auch nach längerfristiger Lagerung ein stabiler metallischer Effekt (Effektstabilität) erzielbar sein. Das Verfahren sollte außerdem eine problemlose Verarbeitbarkeit des Basislackes in den zur Anwendung kommenden Applikationsgeräten

1 gewährleistet. Schließlich sollten auch alle weiteren, oben
5 dargelegten Forderungen erfüllt werden.

5 Eine weitere Aufgabe bestand in der Bereitstellung von wäß-
rigen Dispersionen, die als Beschichtungszusammensetzung in
dem oben genannten Verfahren zur Herstellung von mehrschich-
10 tigen, schützenden und/oder dekorativen Überzügen einsetzbar
sind und alle oben dargelegten Forderungen, wie Effektabi-
lität nach Lagerung im Falle von Metall-Basislacken, hohe
Belastbarkeit im SKK nach DIN 50017 (Ausgabe Oktober 1982)
und problemlose Verarbeitbarkeit in den zur Anwendung kom-
menden Applikationsgeräten, erfüllen.

15 Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfah-
ren zur Herstellung eines mehrschichtigen, schützenden
und/oder dekorativen Überzuges auf einer Substratoberfläche,
bei welchem

(1) als Basisbeschichtungszusammensetzung eine wäßrige Dis-
20 perston aufgebracht wird, die

(a) als filmbildendes Material mindestens ein Poly-
urethanharz mit einer Säurezahl von 5 bis 70 mg
KOH/g, welches herstellbar ist, indem aus

(A) einer Mischung aus linearen Polyetherdiolen
und Polyesterdiolen,

(B) Diisocyanaten,

(C) Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanat-
gruppen reaktive Gruppen enthalten, wobei zu-
30 mindest ein Teil der als Komponente (C) einge-
setzten Verbindungen mindestens eine zur An-
ionenbildung befähigte Gruppe aufweist, die
vorzugsweise vor der Umsetzung neutralisiert
worden ist, ein endständige Isocyanatgruppen
aufweisendes Zwischenprodukt (2) hergestellt
35 worden ist, dessen freie Isocyanatgruppen an-
schließend mit

1 (D) mindestens drei Hydroxygruppen enthaltenden
Polyolen, vorzugsweise Triolen, umgesetzt wor-
den sind und das so gewonnene Reaktionsprodukt
5 in eine wäßrige Phase überführt worden ist,

(b) Pigmente und

(c) weitere übliche Hilfsstoffe enthält,

(2) aus der in Stufe (1) aufgetragenen Zusammensetzung ein
10 Polymerfilm auf der Oberfläche gebildet wird,

(3) auf der so erhaltenen Basissschicht eine geeignete trans-
parente Deckschichtzusammensetzung aufgebracht und an-
schließend

(4) die Basissschicht zusammen mit der Deckschicht einge-
brannt wird,

15 dadurch gekennzeichnet, daß

I) als Komponente (A) eine Mischung aus 10 bis 90 mol%
linearen Polyetherdiolen (A1) mit einem Molekulargewicht
20 (Zahlenmittel) von 400 bis 2000 und 90 bis
10 mol% Polyesterdiolen (A2) mit einem Molekulargewicht
(Zahlenmittel) von 400 bis 2000 eingesetzt wird,

wobei die Summe aus (A1) und (A2) jeweils 100 mol% er-
gibt und wobei das Polyesterdiol (A2) hergestellt wor-
den ist aus

a) einem Diol und

b) einer Säurekomponente, die zu 60 bis 100 Gew.%, be-
vorzugt 100 Gew.%, bezogen auf die Säurekomponente,
aus einer oder mehreren aliphatischen und/oder
30 cycloaliphatischen Dicarbonsäuren mit mehr als 18
C-Atomen im Molekül und zu 40 bis 0 Gew.% aus einer
oder mehreren Dicarbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen
im Molekül, besteht;

7

II) die Mengen der Komponenten (A), (B) und (C) so gewählt werden, daß das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu der Summe der OH-Gruppen der Komponente (A) und der reaktiven Gruppen der Komponente (C) 2:1 bis 1,05:1, bevorzugt 1,5:1 bis 1,1:1, beträgt und

III) die Menge der Komponente (D) so gewählt wird, daß das Äquivalentverhältnis der OH-Gruppen der Komponente (D) zu den NCO-Gruppen des Zwischenproduktes (Z) 0,5:1 bis 4:1, bevorzugt 0,75:1 bis 3,5:1, beträgt.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Dispersionen werden bevorzugt erhalten, indem die Komponenten (A), (B) und (C) zu einem endständigen Isocyanatgruppen aufweisenden Zwischenprodukt umgesetzt werden. Die Umsetzung der Komponenten (A), (B) und (C) erfolgt nach den gut bekannten Verfahren der Polyurethanchemie (vgl. z.B. Kunststoff-Handbuch, Band 7: Polyurethane, hrsg. von Dr. G. Oertel, Carl Hanser Verlag München-Wien 1983), wobei bevorzugt eine stufenweise Umsetzung der Komponenten (z.B. Bildung eines ersten Zwischenproduktes aus den Komponenten (A) und (B), das dann mit (C) zu einem zweiten Zwischenprodukt umgesetzt wird) durchgeführt wird. Es ist aber auch eine gleichzeitige Umsetzung der Komponenten (A), (B) und (C) möglich.

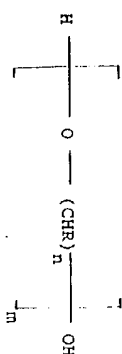
Die Umsetzung kann lösungsmittelfrei durchgeführt werden, bevorzugt wird sie aber in Lösungsmitteln durchgeführt, die gegenüber Isocyanatgruppen inert und mit Wasser mischbar sind. Vorteilhaft werden Lösungsmittel eingesetzt, die neben den oben beschriebenen Eigenschaften auch noch gute Löser für die hergestellten Polyurethane sind und sich aus wässrigen Mischungen leicht abtrennen lassen. Besonders gut geeignete Lösungsmittel sind Aceton und Methyläthylketon.

Als Komponente (A) wird eine Mischung aus 10 bis 90 mol%, bevorzugt 20 bis 80 mol% und ganz besonders bevorzugt 25 bis 70 mol%, jeweils bezogen auf die Gesamtanzahl der Komponenten

8

te (A), eines linearen Polyetherdiols (Komponente (A1)) und 90 bis 10 mol%, bevorzugt 80 bis 20 mol% und ganz besonders bevorzugt 75 bis 30 mol%, bezogen auf die Gesamtanzahl der Komponente (A), eines linearen Polyesterdiols (Komponente (A2)) eingesetzt, wobei die Summe aus den Komponenten (A1) und (A2) stets 100 mol% ergibt.

Als Komponente (A1) werden Polyether der allgemeinen Formel



eingesetzt, in der R = Wasserstoff oder ein niedriger Alkylrest, ggf. mit verschiedenen Substituenten, ist, n = 2 bis 6 und m = 10 bis 50 oder noch höher ist. Beispiele sind poly(oxytetramethylen)glykole, Poly(oxyäthylenglykole und Poly(oxypropylen)glykole. Die eingesetzten linearen Polyetherdiol weisen mittlere Molekulargewichte (Zahlenmittel) im Bereich von 400 bis 2000 auf.

Die bevorzugten Polyalkylenetherpolyole sind Poly(oxytetramethylen)glykole.

Die als Komponente (A2) eingesetzten Polyesterdiol weisen ebenfalls Molekulargewichte (Zahlenmittel) im Bereich von 400 bis 2000 auf und sind herstellbar durch Veresterung einer Säurekomponente mit Diolen.

Die zur Herstellung der Polyester verwendeten Diol schließen Alkylenglykole wie Ethylenglykol, Butylenglykol, Neopentylglykol und andere Glykole wie Dimethylolcyclohexan und 3,3'-Dihydroxymethylheptan ein.

1 Die Säurekomponente des Polyesters besteht zu mindestens
60 Gew.%, bevorzugt zu 100 Gew.%, aus einer oder mehreren
langkettigen, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Di-
5 carbonensäuren mit mehr als 18 Kohlenstoffatomen im Molekül.
Die restlichen 0 bis 40 Gew.% der Säurekomponente bestehen
aus einer oder mehreren Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden
mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül.

10 Geeignete Säuren mit 2 bis 18 C-Atomen sind beispielsweise
Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydro-
phthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure,
Sebazinsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Hexachlorhep-
tandicarbonsäure und Tetrachlorphthalsäure. Anstelle dieser
15 Säuren können auch ihre Anhydride, soweit diese existieren,
verwendet werden.

Als langkettige, aliphatische oder cycloaliphatische Dicar-
bonsäure können prinzipiell alle Dicarbonsäuren mit mehr als
18 C-Atomen im Molekül eingesetzt werden. Ganz besonders be-
vorzugt werden jedoch die unter dem Begriff "Dimerfettsäure"
20 bekannten 36 C-Dicarbonsäuren eingesetzt.

Herstellverfahren für diese Dimerfettsäuren sind bekannt und
beispielsweise in den Patentschriften US-2,482,761,
25 US-2,793,220, US-2,793,221 und US-2,955,121 beschrieben. Bei
diesen Verfahren werden Fettsäuren mit 18 C-Atomen, wie bei-
spielsweise Linolen-, Linol- oder Ölsäure, einzeln, im Ge-
misch oder im Gemisch mit gesättigten Fettsäuren polymeri-
siert. Es entsteht ein Gemisch, das je nach Reaktionsführung
30 hauptsächlich dimere (60-70%), aber auch monomere und trime-
re Moleküle sowie einen gewissen Anteil von Nebenprodukten
enthält und das beispielsweise destillativ gereinigt werden
kann. Handelsübliche technische Dimerfettsäuren enthalten
i.a. mindestens 80 Gew.% Dimerfettsäure sowie bis max.
20 Gew.% Trimere und bis zu max. 1 Gew.% Monomere. Erfin-
dungsgemäß ganz besonders bevorzugt eingesetzt wird aber

1 eine handelsübliche Dimerfettsäure mit einem Dimerengehalt
10 von mindestens 98 Gew.%, einem Trimerengehalt von höchstens
2 Gew.% und höchstens Spuren von Monomeren.

5 Als Komponente (B) können für die Herstellung der Polyure-
thandispersion beliebige organische Disocyanate eingesetzt
werden. Beispiele von geeigneten Disocyanaten sind Tri-
10 methylenlendiisocyanat, Tetramethylenlendiisocyanat, Pentamethy-
lenlendiisocyanat, Hexamethylenlendiisocyanat, Propylenlendiisocya-
nat, Ethylenlendiisocyanat, 2,3-Dimethylethylenlendiisocya-
nat, 1-Methyltrimethylenlendiisocyanat, 1,3-Cyclopentylendiisocya-
cyanat, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 1,2-Cyclohexylendiisocya-
15 cyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat,
2,4-Toluylenlendiisocyanat, 2,6-Toluylenlendiisocyanat, 4,4'-Bi-
phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 1,4-Naphthyl-
lendiisocyanat, 1-Isocyanatomethyl-5-isocyanato-1,3,3-tri-
methylenlencyclohexan, Bis-(4-Isocyanatocyclohexyl)methan, Bis-
20 (4-Isocyanatophenyl)-methan, 4,4'-Diisocyanatodiphenylether
und 2,3-Bis-(8-Isocyanatoctyl)-4-octyl-5-hexyl-cyclohexen.

Als Komponente (C) werden Verbindungen eingesetzt, die zwei
gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthalten, wobei
zumindest ein Teil der als Komponente (C) eingesetzten Ver-
25 bindungen mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Grup-
pe aufweist, die vorzugsweise vor der Umsetzung neutrali-
siert worden ist.

30 Durch Einstellung eines bestimmten Mischungsverhältnisses
zwischen den zur Anionenbildung befähigten Gruppen enthal-
tenden und den von diesen Gruppen freien Verbindungen kann
der Anteil an ionischen Gruppen im Polyurethanmolekül ge-
steuert werden und so gewährleistet werden, daß das aus den
Komponenten (A) bis (D) aufgebaute Polyurethanharz eine Säure-
35 rezahl von 5 bis 70 mg KOH/g aufweist.

1 Geeignete mit Isocyanatgruppen reagierende Gruppen sind ins-
besondere Hydroxygruppen. Die Verwendung von Verbindungen,
die primäre oder sekundäre Aminogruppen enthalten, kann
5 einen negativen Einfluß auf die oben beschriebene Verarbeit-
barkeit der Dispersionen haben. Art und Menge von ggf. ein-
zusetzenden aminogruppenhaltigen Verbindungen sind vom
Durchschnittsfachmann durch einfach durchzuführende Routine-
10 untersuchungen zu ermitteln.

Als zur Anionenbildung befähigte Gruppen kommen vor allem
Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen in Betracht. Diese Gruppen
können vor der Umsetzung neutralisiert werden, um eine Reak-
15 tion mit den Isocyanatgruppen zu vermeiden.

Als Verbindung, die mindestens zwei mit Isocyanatgruppen re-
agierende Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung be-
20 fähigte Gruppe enthält, sind beispielsweise Dihydroxypro-
pionsäure, Dimethylolpropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure
oder Dihydroxybenzoesäure geeignet. Geeignet sind auch die
durch Oxidation von Monosacchariden zugänglichen Polyhy-
droxy säuren, z.B. Glukonsäure, Zuckersäure, Schleimsäure,
25 Glukuronsäure und dergleichen. Bevorzugt wird Dimethylolpro-
pionsäure eingesetzt.

Aminogruppenhaltige Verbindungen sind beispielsweise
3,4-Diaminobenzoesäure, 2,4-Dia-
30 mino-tolnol-sulfonsäure-(5), 4,4'-Diamino-di-phenylethersul-
fonsäure und dergleichen.

Für die Neutralisation der anionischen Gruppen werden bevor-
35 zugt tertiäre Amine eingesetzt, wie beispielsweise Tri-
methylanilin, Triethylamin, Dimethylanilin, Diethylamin,
Triphenylamin und dergleichen. Die Neutralisation kann aber
auch mit anderen bekannten organischen und anorganischen
Basen wie z.B. Natrium- und Kaliumhydroxid und Ammoniak
durchgeführt werden.

12

Als Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen aufweisen, jedoch frei von zur Anienbildung befähigten Gruppen sind, können beispielsweise niedermolekulare Diole oder Diamine mit primären oder sekundären Aminogruppen eingesetzt werden.

Die Mengen der Komponenten (A), (B) und (C) werden so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis der Isocyanatgruppen zu der Summe der OH-Gruppen der Komponente (A) und der reaktiven Gruppen der Komponente (C) 2:1 bis 1,05:1, bevorzugt 1,5:1 bis 1,1:1, beträgt.

Die Umsetzung des aus (A), (B) und (C) gebildeten isocyanatgruppenhaltigen Zwischenproduktes (Z) mit einem mindestens drei Hydroxylgruppen enthaltenden Polyol (D), vorzugsweise Triol, wird vorzugsweise durch die Stöchiometrie der eingesetzten Verbindungen so gesteuert, daß es zu Kettenverlängerungen und ggf. auch zu Verzweigungen der Bindemittelmoleküle kommt. Bei dieser Umsetzung muß sorgfältig darauf geachtet werden, daß keine vernetzten Produkte erhalten werden (vgl. z.B. US-PS-4,423,179), d.h. daß das Molekulargewicht des aus den Komponenten (A) bis (D) aufgebauten Polyurethanharzes nicht über 40.000 (Zahlenmittel) liegt. Andererseits sollte das Molekulargewicht auch nicht niedriger als 1.500 (Zahlenmittel) sein.

Im Prinzip sind alle mindestens drei Hydroxylgruppen enthaltenden Polyole, die mit dem aus (A), (B) und (C) erhaltenen Zwischenprodukt so umgesetzt werden können, daß keine vernetzten Produkte entstehen, zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethandisperision geeignet. Als Beispiele seien Trimethylolpropan, Glycerin, Erythrit, Mesoerythrit, Arabit, Adonit, Xylit, Mannit, Sorbit, Dulcitol, Hexantriol, (Poly)-Pentaerythritol usw. genannt.

Ganz besonders gute Ergebnisse können erzielt werden, wenn Trimethylolpropan als Polyol eingesetzt wird.

13

Die Menge der Komponente (D) wird so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis der OH-Gruppen der Komponente (D) zu den Isocyanatgruppen des Zwischenproduktes (Z) 0,5:1 bis 4:1, bevorzugt 0,75:1 bis 3,5:1, beträgt. Weiterhin ist bei der Auswahl der Menge der Komponente (D) das Molekulargewicht des Zwischenproduktes (Z) und das gewünschte Molekulargewicht des Polyurethanharzes zu berücksichtigen. Ist nämlich das Molekulargewicht des Zwischenproduktes niedrig und eine deutliche Molekulargewichtserhöhung erwünscht, so ist bekanntermaßen die eingesetzte Menge der Komponente (D) niedriger als im Fall eines hohen Molekulargewichtes des Zwischenproduktes, bei dem die Komponente (D) hauptsächlich zum Abfängen der freien Isocyanatgruppen und somit zum Abbruch der Reaktion dient.

Außer dem beschriebenen, bevorzugten stufenweisen Aufbau des Polyurethanharzes aus den Komponenten (A), (B), (C) und (D) ist auch eine gleichzeitige Umsetzung aller vier Komponenten (A), (B), (C) und (D) möglich, wobei allerdings sorgsam darauf geachtet werden muß, daß unvernetzte Polyurethane erhalten werden.

Analog zum stufenweisen Aufbau ist auch bei der gleichzeitigen Umsetzung der Komponenten (A), (B), (C) und (D) die Menge der einzelnen Komponenten (A), (B), (C) und (D) so zu wählen, daß das entstehende Polyurethanharz ein Molekulargewicht von 1.500 bis 40.000 (Zahlenmittel) und eine Säurezahl von 5 bis 70 mg KOH/g aufweist. In der Regel werden die Mengen der Komponenten (A), (B), (C) und (D) so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen der Komponente (B) zu der Summe der gegenüber NCO-Gruppen reaktiven Gruppen der Komponenten (A), (C) und (D) 2:1 bis 1:2, bevorzugt 1,5:1 bis 1:1,5, beträgt.

Das so gewonnene Reaktionsprodukt kann noch freie Isocyanatgruppen aufweisen, die bei der anschließenden Dispergierung des Reaktionsproduktes in Wasser hydrolysiert werden.

14

1 Nach der Umsetzung des aus (A), (B) und (C) erhaltenen Zwischenproduktes mit der Polyolkomponente, die vorzugsweise in einem gegenüber Isocyanatgruppen inerten, mit Wasser mischbaren, das entstehende Polyurethan gut lösenden und aus wäßrigen Mischungen gut abtrennbaren Lösungsmitteln (z.B. Aceton oder Methyläthylketon) durchgeführt worden ist und nach der ggf. noch durchzuführenden Neutralisierung der zur Anionenbildung befähigten Gruppen wird bzw. im Fall der einstrufigen Reaktion nach dieser einstufigen Aufreaktion das Reaktionsprodukt in eine wäßrige Phase überführt. Das kann z.B. durch Dispergierung des Reaktionsgemisches in Wasser und Abdestillieren der unter 100°C siedenden organischen Lösungsmittelanteile geschehen.

15 Unter wäßriger Phase ist Wasser, das auch noch organische Lösungsmittel enthalten kann, zu verstehen. Als Beispiel für Lösungsmittel, die im Wasser vorhanden sein können, seien heterocyclische, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, ein- oder mehrwertige Alkohole, Ether, Ester und Ketone, wie z.B. N-Methylpyrrolidon, Toluol, Xylol, Butanol, Ethyl- und Butylglykol sowie deren Acetate, Butylglycol, Ethylenglykoldibutylether, Ethylenglykoldiäthylether, Diäthylenglykoldimethylether, Cyclohexanon, Methyläthylketon, Aceton, Isophoron oder Mischungen davon genannt.

25 Nachdem der pH-Wert der resultierenden Polyurethandispersion kontrolliert und ggf. auf einen Wert zwischen 6 und 9 eingestellt worden ist, bildet die Dispersion die Grundlage der erfindungsgemäß eingesetzten Überzugsmittel, in die die übrigen Bestandteile wie z.B. zusätzliche Bindemittel, Pigmente, organische Lösungsmittel und Hilfsstoffe durch Dispergieren beispielsweise mittels eines Rührers oder Dissolvers homogen eingearbeitet werden. Abschließend wird erneut der pH-Wert kontrolliert und ggf. auf einen Wert von 6 bis 9, vorzugsweise 7,0 bis 8,5 eingestellt. Weiterhin werden

15

1 der Festkörpergehalt und die Viskosität auf die an die jeweiligen Applikationsbedingungen angepaßten Werte eingestellt.

5 Die gebrauchsfertigen Überzugsmittel weisen in der Regel einen Festkörperanteil von 10 bis 30 Gew.% auf, und ihre Auslaufzeit im ISO-Becher 4 beträgt 15 bis 30 Sekunden, vorzugsweise 18 bis 25 Sekunden. Ihr Anteil an Wasser beträgt 60 bis 90 Gew.%, der an organischen Lösungsmitteln 0 bis 20 Gew.%, jeweils bezogen auf das gesamte Überzugsmittel.

15 Die vorteilhaften Wirkungen der erfindungsgemäß eingesetzten Beschichtungszusammensetzungen sind auf den Einsatz der oben beschriebenen wäßrigen Polyurethandispersion zurückzuführen.

In vielen Fällen ist es wünschenswert, die Eigenschaften der erhaltenen Überzüge durch Mitverwendung weiterer Bindemittelssysteme in der Basisbeschichtungszusammensetzung gezielt zu verbessern.

20 Die erfindungsgemäß eingesetzten Basisbeschichtungszusammensetzungen enthalten vorteilhaft als zusätzliche Bindemittelkomponente ein wasserverdünbares Melaminharz in einem Anteil von 1 bis 80 Gew.%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.%, bezogen auf den Festkörpergehalt der Polyurethandispersion.

25 Wasserlösliche Melaminharze sind an sich bekannt und werden in größerem Umfang eingesetzt. Es handelt sich hierbei um veretherte Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, ihre Wasserlöslichkeit hängt abgesehen vom Kondensationsgrad, der möglichst niedrig sein soll, von der Veretherungskomponente ab, wobei nur die niedrigsten Glieder der Alkanol- bzw. Ethylenglykolomonoetherreihe wasserlösliche Kondensate ergeben. Die größte Bedeutung haben die Hexamethoxymethylmelaminharze. Bei Verwendung von Lösungsvermittlern können auch butanolveretherte Melaminharze in wäßriger Phase dispergiert werden.

16

1 Es besteht auch die Möglichkeit, Carboxylgruppen in das Kondensat einzufügen. Umetherungsprodukte hochveretherter Form-
aldehydkondensate mit Oxycarbonsäuren sind über ihre Carbo-
5 oxygruppe nach Neutralisation wasserlöslich und können als
Vernetzungsgruppe in den erfindungsgemäß eingesetzten
Überzugsmitteln eingesetzt werden.

10 Anstelle der beschriebenen Melaminharze können auch andere
wasserlösliche oder wasserdispersierbare Aminharze, wie
z.B. Benzoguanaminharze, eingesetzt werden.

15 Für den Fall, daß die erfindungsgemäß eingesetzte Basisbe-
schichtungszusammensetzung ein Melaminharz enthält, kann sie
vorteilhaft zusätzlich als weitere Bindemittelkomponente ein
wassererdünnbares Polyesterharz und/oder ein wassererdün-
bares Polyacrylatharz enthalten, wobei das Gewichtsverhält-
nis Melaminharz:Polyester-/Polyacrylatharz 2:1 bis 1:4 be-
20 trägt und der Gesamtanteil an Melaminharz, Polyester-/Poly-
acrylatharz, bezogen auf den Festkörpergehalt der Polyure-
thandispersion, 1 bis 80 Gew.%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.%,
beträgt.

25 Wassererdünnbare Polyester sind solche mit freien Carboxyl-
gruppen, d.h. Polyester mit hoher Säurezahl.

30 Es sind grundsätzlich zwei Methoden bekannt, die benötigten
Carboxylgruppen in das Harzsystem einzufügen. Der erste Weg
besteht darin, die Veresterung bei der gewünschten Säurezahl
abzubrechen. Nach Neutralisation mit Basen sind die so er-
haltenen Polyester in Wasser löslich und verfilmen beim Ein-
brennen. Die zweite Möglichkeit besteht in der Bildung par-
35 tieller Ester von Di- oder Polycarbonsäuren mit hydroxylrei-
chen Polyester mit niedriger Säurezahl. Für diese Reaktion
werden üblicherweise Anhydride der Dicarbonsäuren herangese-
gen, welche unter milden Bedingungen unter Ausbildung einer
freien Carboxylgruppe mit der Hydroxylkomponente umgesetzt
werden.

17

1 Die wassererdünnbaren Polyacrylatharze enthalten ebenso wie
die oben beschriebenen Polyesterharze freie Carboxylgruppen.
Es handelt sich in der Regel um Acryl- bzw. Methacrylpolyme-
5 risate, bevorzugt mit einem Molekulargewicht (Zahlenmit-
tel) von 2000 bis 8000, und die Carboxylgruppen stammen aus
den Anteilen an Acryl- oder Methacrylsäure.

10 Als Vernetzungsmittel können auch blockierte Polyisocyanate
eingesetzt werden. Es können bei der Erfindung beliebige
Polyisocyanate benutzt werden, bei denen die Isocyanatgrup-
pen mit einer Verbindung umgesetzt worden sind, so daß das
gebildete blockierte Polyisocyanat gegenüber Hydroxylgruppen
bei Raumtemperatur beständig ist, bei erhöhten Temperaturen,
15 in der Regel im Bereich von etwa 90 bis 300°C, aber rea-
giert. Bei der Herstellung der blockierten Polyisocyanate
können beliebige für die Vernetzung geeignete organische
Polyisocyanate verwendet werden. Bevorzugt sind die Isocya-
nate, die etwa 3 bis etwa 36, insbesondere etwa 8 bis 15
20 C-Atome enthalten. Beispiele von geeigneten Diisocyanaten
sind die oben genannten Diisocyanate (Komponente B).

25 Es können auch Polyisocyanate von höherer Isocyanatfunktio-
nalität verwendet werden. Beispiele dafür sind Tris-(4-iso-
cyanatophenyl)-methan, 1,3,5-Trisocyanatobenzol, 2,4,6-Tri-
isocyanatotoluol, 1,3,5-Tris-(6-isocyanatohexyl)-biuret,
Bis-(2,5-disocyanato-4-methylphenyl)-methan und polymere
Polyisocyanate, wie Dimere und Trimere von Diisocyanato-
30 ol. Ferner kann man auch Mischungen von Polyisocyanaten be-
nutzen.

35 Die bei der Erfindung als Vernetzungsmittel in Betracht kom-
menden organischen Polyisocyanate können auch Präpolymere
sein, die sich beispielsweise von einem Polyol einschließ-
lich eines Polyetherpolyols oder eines Polyesterpolyols ab-
leiten. Dazu werden bekanntlich Polyole mit einem Überschuß
von Polyisocyanaten umgesetzt, wodurch Präpolymere mit end-

18

1 ständigen Isocyanatgruppen entstehen. Beispiele von Poly-
 olen, die hierfür verwendet werden können, sind einfache
 Polyole, wie Glykole, z.B. Ethylenglykol und Propylenglykol,
 und andere Polyole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Hexan-
 triol und Pentaerythrit; ferner Monoether, wie Diethylengly-
 kol und Dipropylenglykol sowie Polyether, die Addukte aus
 solchen Polyolen und Alkylenoxiden sind. Beispiele von Al-
 kylenoxiden, die sich für eine Polyaddition an diese Polyole
 unter Bildung von Polyethern eignen, sind Ethylenoxid, Pro-
 pylenoxid, Butylenoxid und Styroloxid. Man bezeichnet diese
 Polyadditionsprodukte im allgemeinen als Polyether mit end-
 ständigen Hydroxylgruppen. Sie können linear oder verzweigt
 sein. Beispiele von solchen Polyethern sind Polyoxyethyl-
 glykol von einem Molekulargewicht von 1540, Polyoxypropylen-
 glykol mit einem Molekulargewicht von 1025, Polyoxytetra-
 methylenglykol, Polyoxyhexamethylenglykol, Polyoxyocta-
 methylenglykol, Polyoxydecamethylenglykol, Polyoxydodecan-
 methylenglykol und Mischungen davon. Andere Typen von Poly-
 oxyalkylenglykolethern können ebenfalls verwendet werden.
 Besonders geeignete Polyetherpolyole sind diejenigen, die
 man erhält durch Umsetzung von derartigen Polyolen, wie
 Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,4-Butan-
 diol, 1,3-Butandiol, 1,6-Hexandiol und Mischungen davon;
 Glycerintrimethylethan, Trimethylolpropan, 1,2,6-Hexan-
 triol, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit, Polypentaerythrit,
 Methylglukosiden und Saccharose mit Alkylenoxiden, wie Ethy-
 lenoxid, Propylenoxid oder Mischungen davon.

30 Für die Blockierung der Polyisocyanate können beliebige ge-
 eignete aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Al-
 kylmonoalkohole verwendet werden. Beispiele dafür sind
 aliphatische Alkohole, wie Methyl-, Ethyl-, Chloräthyl-,
 Propyl-, Butyl-, Amyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-,
 3,3,5-Trimethylhexyl-, Decyl- und Laurylalkohol; aromatische
 Alkylalkohole, wie Phenylcarbinol und Methylphenylcarbinol.
 Es können auch geringe Anteile an höhermolekularen und rela-

19

1 tiv schwer flüchtigen Monoalkoholen ggf. mitverwendet wer-
 den, wobei diese Alkohole nach ihrer Abspaltung als Weichma-
 cher in den Überzügen wirken.
 5 Andere geeignete Blockierungsmittel sind Oxime, wie Methyl-
 ethylketonoxim, Acetonoxim und Cyclohexanonoxim, sowie auch
 Caprolactame, Phenole und Hydroxamsäureester. Bevorzugte
 Blockierungsmittel sind Malonester, Acetessigester und β -Di-
 ketone.
 10

Die blockierten Polyisocyanate werden hergestellt, indem man
 eine ausreichende Menge eines Alkohols mit dem organischen
 Polyisocyanat umsetzt, so daß keine freien Isocyanatgruppen
 mehr vorhanden sind.
 15

Außerdem enthalten die erfindungsgemäß eingesetzten Basisbe-
 schichtungszusammensetzungen bekannte und in der Lackindu-
 strie übliche nichtmetallische Pigmente bzw. Farbstoffe
 und/oder metallische Pigmente. Besonders bevorzugt werden
 metallische Pigmente allein oder in Kombination mit nichtme-
 tallischen Pigmenten eingesetzt.
 20

Geeignete Metallpigmente sind Metallpulver einzeln oder im
 Gemisch, wie Kupfer, Kupferlegierungen, Aluminium und Stahl,
 vorzugsweise Aluminumpulver. Als metallische Pigmente wer-
 den solche handelsüblichen Metallpulver bevorzugt, die für
 wäßrige Systeme speziell vorbehandelt sind.
 25

Die metallischen Pigmente werden in einer Menge von 0 bis 40
 Gew.%, bevorzugt 0,5 bis 25 Gew.%, bezogen auf den gesamten
 Festkörpergehalt der Überzugsmittel an Bindemitteln,
 eingesetzt. Werden die Metallpulver zusammen mit einem oder
 mehreren nichtmetallischen Pigmenten bzw. Farbstoffen einge-
 setzt, so wird der Anteil der nichtmetallischen Pigmente so
 gewählt, daß der gewünschte Metall-Effekt nicht unter-
 drückt wird und daß der Anteil der metallischen Pigmente
 überwiegt.
 35

20

1 Geeignete nichtmetallische Farbstoffe oder Pigmente können anorganischer oder organischer Natur sein. Beispiele sind Titandioxid, Graphit, Ruß, Zinkchromat, Strontiumchromat, Bariumchromat, Bleichromat, Bleicyanamid, Bleisilicochromat, Zinkoxid, Cadmiumsulfid, Chromoxid, Zinksulfid, Nickeltitangelb, Chromtitangelb, Eisenoxidrot, Eisenoxidschwarz, Ultramarinblau, Phthalocyaninkomplexe, Naphtholrot, Chinacridone, halogenierte Thioindigopigmente oder dergleichen.

10 Sie werden in üblichen Mengen, bevorzugt in einer Menge von 0 bis 20 Gew.%, bezogen auf die Gesamt Rezeptur, eingesetzt.

15 Die erfindungsgemäß eingesetzten Beschichtungszusammensetzungen können auch organische Lösungsmittel in üblichen Mengen, bevorzugt 0 bis 50 Gew.%, bezogen auf die Gesamt Rezeptur, Füllstoffe in üblichen Mengen, bevorzugt 0 bis 10 Gew.%, bezogen auf die Gesamt Rezeptur, sowie weitere übliche Zusätze wie Weichmacher, Stabilisatoren, Netzmittel, Dispergierhilfsmittel, Verlaufmittel, Entschäumer und Katalysatoren einzeln oder im Gemisch in den üblichen Mengen, bevorzugt jeweils 0 bis 5 Gew.%, bezogen auf die Gesamt Rezeptur, enthalten. Diese Substanzen können den Einzelkomponenten und/oder der Gesamt Mischung zugesetzt werden.

25 Geeignete Füllstoffe sind z.B. Talkum, Glimmer, Kaolin, Kreide, Quarzmehl, Asbestmehl, Schiefermehl, Bariumsulfat, verschiedene Kieselsäuren, Silikate, Glasfasern, organische Fasern und dergleichen.

30 Die oben beschriebenen Beschichtungszusammensetzungen werden erfindungsgemäß in Verfahren zur Herstellung von mehrlagigen Überzügen auf Substratoberflächen verwendet, bei welchen

21

- 1 (1) als Basisbeschichtungszusammensetzung eine wäßrige Dispersion aufgebracht wird,
- 5 (2) aus der in Stufe (1) aufgetragenen Zusammensetzung ein Polymerfilm auf der Substratoberfläche gebildet wird,
- (3) auf der so erhaltenen Basisbeschicht eine geeignete transparente Deckschichtzusammensetzung aufgebracht und anschließend
- 10 (4) die Basisbeschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird.

15 Als Deckschichtzusammensetzungen sind grundsätzlich alle bekannten nicht oder nur transparent pigmentierten Überzugsmittel geeignet. Hierbei kann es sich um konventionelle Lösungsmittelhaltige Klarlacke, wasserverdünnbare Klarlacke oder Pulverklarlacke handeln.

20 Als zu beschichtende Substrate kommen vor allem vorbehandelte Metallsubstrate in Frage; es können aber auch nicht vorbehandelte Metalle und beliebige andere Substrate wie z.B. Holz, Kunststoff usw. unter Verwendung der erfindungsgemäßen Basisbeschichtungszusammensetzungen mit einer mehrschichtigen schützenden und/oder dekorativen Beschichtung überzogen werden.

25 Die erfindungsgemäß eingesetzten Basisbeschichtungszusammensetzungen können in den zur Anwendung kommenden Applikationsgeräten problemlos verarbeitet werden und führen, auch nach längerfristiger Lagerung vor der Applikation, zu Beschichtungen mit sehr guten technischen Eigenschaften. Sie sind besonders geeignet als Metall-Basislack für das "Naß-in-Naß"-Verfahren, zeigen dort eine sehr gute Effektivität, und die resultierenden Beschichtungen weisen eine sehr hohe Belastbarkeit im Schweißwasserkonstantklima nach DIN 50017 (Ausgabe Oktober 1982) auf.

22

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Gewichtangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festgelegt wird.

Herstellung eines wasserlöslichen Polyesters

Der verwendete wasserlösliche Polyester wird folgendermaßen hergestellt:
In einem Reaktor, der mit einem Rührer, einem Thermometer und einer Füllkörperkolonne ausgestattet ist, werden 832 Gew.-Teile Neopentylglykol eingewogen und zum Schmelzen gebracht. Es werden 664 Gew.-Teile Isophthalsäure zugegeben. Unter Rühren wird so aufgeheizt, daß die Kolonnenkopftemperatur 100°C nicht übersteigt. Es wird bei max. 220°C so lange verestert, bis eine Säurezahl von 8,5 erreicht ist. Nach Abkühlen auf 180°C werden 384 Gew.-Teile Trimellithsäureanhydrid zugegeben und weiter verestert, bis eine Säurezahl von 39 erreicht ist. Es wird mit 425 Gew.-Teilen Butanol verdünnt.

Melaminharz

Es wird ein handelsübliches, niedrigmolekulares, mit Methanol hochverestertes Melamin-Formaldehydharz mit einem Festkörpergehalt von 70 Gew.% in Wasser eingesetzt.

Aluminiumpigmentpaste

Handelsübliche Aluminiumpigmentpaste, 65%ig in Wasser, durchschnittlicher Teilchendurchmesser 10 µm.

Klarlack

Es wurde ein für die Autoreparatlackierung geeigneter, handelsüblicher 2-Komponenten-Klarlack auf Basis Polyacrylat/Polyisocyanat eingesetzt.

23

Beispiel 1

490 Gew.-Teile eines Kondensationsproduktes (Säurezahl 2 mg KOH/g, Molekulargewicht = 784) aus 1 mol einer polymeren technischen Fettsäure (Dimerengehalt mindestens 98 Gew.%, Trimerengehalt höchstens 2 Gew.%, Monomerenanteil höchstens Spuren) und 2 mol Hexandiol-1,6, 490 Gew.-Teile Polytetrahydrofuran (Molekulargewicht = 1000) und 88,2 Gew.-Teile Dimethylolpropionsäure werden in einem temperierbaren, mit Rührer und Wasserabscheider versehenen Reaktionsgefäß unter Vakuum (ca. 20 mbar) 1/2 Stunde bei 80°C entwässert. Dann werden 550,2 Gew.-Teile 4,4'-Dicyanato-dicyclohexylmethan, 650 Gew.-Teile Methyloläther und 1 Gew.-Teil Diäthylendilaurat nacheinander unter Rühren zugegeben, und es wird unter Stickstoff als Schutzgas auf 80°C aufgeheizt.

Nachdem ein NCO-Gehalt von 1,50 % bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, erreicht ist, werden 39,3 Gew.-Teile Trimethylolpropan bei 80°C zugegeben und die Reaktion bei 80°C fortgesetzt, bis eine Viskosität von 6,3 dPas (Probe verdünnt 1:1 mit N-Methylpyrrolidon) erreicht ist. Dann wird abgekühlt und langsam eine Mischung von 50,3 Gew.-Teilen Dimethylethanolamin und 3796 Gew.-Teilen deionisiertem Wasser zulaufen gelassen. Das Methylolätherketon wird anschließend im Vakuum abdestilliert und mit 1201 Gew.-Teilen deionisiertem Wasser auf einen nichtflüchtigen Anteil von 25 % eingestellt. Man erhält eine milchige Polyurethandispersion 1 mit einem pH-Wert von 8,2 und einer Säurezahl des Polyurethanharzes von 25 mg KOH/g.

25 Gew.-Teile eines Verdickungsmittels (Paste eines Natrium-Magnesium-Silikats mit Schichtstruktur, 3%ig in Wasser) werden unter Rühren mit 24 Gew.-Teilen der Polyurethan-dispersion 1 versetzt. Unter weiterem Rühren werden 5 Gew.-Teile des Polyesterharzes, 0,5 Gew.-Teile Dimethylethanolamin (10%ig in Wasser), 2 Gew.-Teile Melaminharz, 5 Gew.-Teile Aluminiumpigmentpaste, 5 Gew.-Teile Butylglykol und

24

1 27,5 Gew.-Teile Wasser zugeben. Nachdem 30 Minuten gerührt
worden ist, wird mit Wasser eine Auslaufzeit von 14 bis 15 s
(gemessen im DIN 4-Becher bei 23°C) eingestellt.

5 Das erhaltene Überzugsmittel 1 wird auf ein phosphatisiertes
Stahlblech aufgespritzt. Nach einer Abtrockenzeit von 15 min
bei Raumtemperatur wird der Klarlack aufgebracht. Der erhal-
tene Zweischichtüberzug wird in einem Umluftofen 40 min bei
80°C (Objekttemperatur) eingebrannt. Die Prüfergebnisse der
10 resultierenden Beschichtung zeigt Tabelle 1.

Beispiel 2

15 Beispiel 2 wird analog Beispiel 1 durchgeführt mit dem Un-
terschied, daß zur Herstellung der Polyurethandispersion 305
Gew.-Teile (statt 490 Gew.-Teile) des Kondensationsproduktes
(Säurezahl 2 mg KOH/g; Molekulargewicht 784) und 819
Gew.-Teile (statt 490 Gew.-Teile) Polytetrahydrofuran (Mole-
kulargewicht = 1000) eingesetzt werden. Man erhält eine
20 feinteilige Polyurethan-Dispersion 2 mit einem pH-Wert von
8,0 und einer Säurezahl von 24 mg KOH/g. Analog Beispiel 1
wird die Polyurethan-Dispersion 2 zu einem Basislack 2 ver-
arbeitet, der analog Beispiel 1 im "NaG-in-NaG"-Verfahren
25 appliziert wird. Die Prüfergebnisse der resultierenden Be-
schichtung zeigt Tabelle 1.

Vergleichsbeispiel 1

30 698 Gew.-Teile eines Kondensationsproduktes (Molekularge-
wicht 1460) aus 1 mol einer polymeren technischen Fettsäure
(Dimeregehalt mindestens 98 Gew.%, Trimergehalt höchstens
2 Gew.%, Monomerenanteil höchstens Spuren), 1 mol Isophthal-
säure und 2,626 mol Hexandiol, 43 Gew.-Teile Dimethylolpro-
pionsäure, 16 Gew.-Teile Neopentylglykol, 300 Gew.-Teile
35 Methylmethylethylketon und 259 Gew.-Teile Isophorondisocyanat
werden in einem temperierbaren, mit Rührer und Wasserab-

25

1 scheider versehenen Reaktionsgefäß unter Stickstoffatmosphä-
re auf 80°C erhitzt. Dann werden 0,3 Gew.-Teile Dibutylzinn-
dilatrat zugegeben und die Reaktion bis zu einem NCO-Gehalt
5 von 1,16 %, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, fortge-
führt. Dann werden 37 Gew.-Teile Trimethylolpropan und 250
Gew.-Teile Methylmethylethylketon zugegeben und bei 80°C gerührt,
bis kein Isocyanat mehr nachweisbar ist.

10 Dann wird langsam eine Mischung von 20 Gew.-Teilen Dimethyl-
ethanolamin in 2068 Gew.-Teilen deionisiertem Wasser einge-
rührt. Unter Vakuum wird das Methylmethylethylketon abdestilliert.
Man erhält eine feinteilige Dispersion 3 mit einem pH-Wert
von 7,8, einem nichtflüchtigen Anteil von 27 % und einer
15 Säurezahl des Polyurethans von 17 mg KOH/g.

20 Wie in Beispiel 1 beschrieben, wird ein Basislack 3 herge-
stellt. Im Unterschied zu Beispiel 1 werden statt 24 Gew.-
Teilen der Polyurethandispersion 1 aber 22,2 Gew.-Teile der
Polyurethandispersion 3 eingesetzt.

25 Das erhaltene Überzugsmittel 3 wird analog Beispiel 1 nach
dem "NaG-in-NaG"-Verfahren auf phosphatisierte Stahlbleche ap-
pliziert und mit dem Klarlack zusammen eingebrannt. Die
Prüfergebnisse der resultierenden Beschichtung zeigt
Tabelle 1.

Vergleichsbeispiel 2

30 255 Gew.-Teile eines Polyesters aus Hexandiol-1,6 und Iso-
phthalsäure mit einem mittleren Molekulargewicht von 614
werden zusammen mit 248 Gew.-Teilen eines Polypolypropylgly-
kols mit einem mittleren Molekulargewicht von 600 und mit
100 Gew.-Teilen Dimethylolpropionsäure auf 100°C erhitzt und
35 1 Stunde im Vakuum entwässert. Bei 80°C werden 526 Gew.-
Teile 4,4'-Dicyclohexylmethandisocyanat und 480 Gew.-Teile

26

Methylethylketon zugegeben. Es wird bei 80°C so lange gerührt, bis der Gehalt an freien Isocyanatgruppen 1,69 %, bezogen auf die Gesamteinwaage, beträgt.

Jetzt werden 28,5 Gew.-Teile Trimethylolpropan und anschließend 0,4 Gew.-Teile Dibutylzindlaurat zugegeben und 2 Stunden bei 80°C weitergerührt. Nach Zugabe von 1590 Gew.-Teilen Methylethylketon wird so lange bei 80°C gehalten, bis die Viskosität, gemessen im DIN4-Becher, 65 Sekunden beträgt (Probe im Verhältnis 2:3 in N-Methylpyrrolidon gelöst).

Nach Zugabe einer Mischung aus 22,4 Gew.-Teilen Dimethylethanolamin und 2650 Gew.-Teilen deionisiertem Wasser wird im Vakuum das Methylethylketon abdestilliert, und man erhält eine feinteilige Dispersion 4 mit einem Festkörpergehalt von 30 %, einem pH-Wert von 7,4, einer Viskosität von 48 Sekunden, gemessen im DIN4-Becher, und einer Säurezahl des Polyurethanharzes von 35 mg KOH/g.

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wird unter Verwendung von 20 Gew.-Teilen der Polyurethandispersion 4 (statt 24 Gew.-Teilen Polyurethandispersion 1) ein Überzugsmittel 4 hergestellt und analog Beispiel 1 nach dem "Na₂S₂O₈-in-Na₂S₂O₈-Verfahren auf phosphatierte Stahlbleche appliziert und zusammen mit dem Klarlack eingebrannt. Die Prüfergebnisse der resultierenden Beschichtung zeigt Tabelle 1.

Verleichsbeispiel 3

960 Gew.-Teile Polytetrahydrofuran (Molekulargewicht 650) und 112,5 Gew.-Teile Dimethylolpropionsäure werden in einem temperierbaren, mit Rührer und Wasserabscheider versehenen Reaktionsgefäß unter Vakuum bei 80°C entwässert. Dann werden 786 Gew.-Teile 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 500

27

Gew.-Teile Methylethylketon und 1 Gew.-Teil Dibutylzindlaurat nacheinander unter Rühren zugegeben und unter Stickstoffatmosphäre auf 80°C aufgeheizt.

Nachdem ein KO-C Gehalt von 1,98 %, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, erreicht ist, werden 49,6 Gew.-Teile Trimethylolpropan zugegeben und die Reaktion bei 80°C fortgeführt, bis eine Viskosität von 170 Sekunden (gemessen im DIN 4-Becher bei 23°C und Probe verdünnt 1:1 mit N-Methylpyrrolidon) erreicht ist. Dann wird eine Mischung von 61 Gew.-Teilen Dimethylethanolamin und 4374 Gew.-Teilen deionisiertem Wasser langsam zulaufen gelassen. Das Methylethylketon wird anschließend im Vakuum abdestilliert, und mit 1152 Gew.-Teilen deionisiertem Wasser wird auf einen nichtflüchtigen Anteil von 25 % eingestellt. Man erhält eine milchige Dispersion 5 mit einem pH-Wert von 8,4 und einer Säurezahl des Polyurethanharzes von 25 mg KOH/g.

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wird unter Verwendung von 24 Gew.-Teilen der Polyurethandispersion 5 ein Überzugsmittel 5 hergestellt und analog Beispiel 1 auf phosphatierte Stahlbleche appliziert und zusammen mit dem Klarlack eingebrannt. Die Prüfergebnisse der resultierenden Beschichtung zeigt Tabelle 1.

28

Tabelle 1: Prüfergebnisse

	Bei- spiel 1	Bei- spiel 2	Vergleichs- beispiel 1	Vergleichs- beispiel 2	Vergleichs- beispiel 3
5					
10	Metall- effekt frisch 1) 120 nach 8 Wo. 2) 102	125 111	122 87	120 100	125 100
15	DOI 3) vor SKK 4) 89 nach SKK 5) 84	86 87	92 79	92 43	90 73

1) Bestimmung des Metalleffektes an beschichteten Stahlblechen, wobei der Basislack direkt nach seiner Herstellung appliziert und mit dem Klarlack zusammen eingebrannt wurde, wie in den Beispielen beschrieben. Angegeben ist jeweils der Quotient aus der gemessenen Auflichttheiligkeit R_0 und der Schräglichttheiligkeit R_S im Goniophotometer, multipliziert mit 100.

2) Wie 1), jedoch wurde der komplette Basislack 8 Wochen bei Raumtemperatur gelagert, bevor er appliziert wurde.

3) Distinctness of Reflected Image: Bei Beleuchtung der zu beurteilenden Oberfläche unter 30° wird die direkte Reflexion im Glanzwinkel -30° und in unmittelbarer Nähe des Glanzwinkels bei $-30^\circ \pm 0,3^\circ$ gemessen. Der hieraus ermittelte DOI-Wert korrespondiert mit der visuell empfundenen Schärfe des Spiegelbildes eines Gegenstandes auf dieser Oberfläche. Der DOI-Wert wird auch Bildschärfewert genannt. Messwerte: 100 bester Wert; 0

29

schlechtester Wert; Meßgeräte: Dorigon D47R-6P der Firma HunterLab; Beleuchtung 30° ; Beobachtung -30° , $-29,7^\circ$, $-30,3^\circ$.

4) DOI-Meßwert der in den Beispielen beschriebenen 2-Schicht-Lackierung, jedoch mit dem Unterschied, daß analog zu 2) der Basislack vor der Applikation 8 Wochen bei Raumtemperatur gelagert wurde.

5) Wie 4), jedoch gemessen nach Belastung im Schwitzwasser-konstantklima (SKK) nach DIN 50017 (Ausgabe Oktober 1982) nach 1 Stunde Regeneration.

Die Prüfergebnisse der Tabelle 1 zeigen, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Stahlblechbeschichtungen eine hervorragende Belastbarkeit im Schwitzwasserkonstantklima (SKK) nach DIN 50017 (Ausgabe Oktober 1982), einen sehr guten Metalleffekt und eine sehr gute Effekstabilität aufweisen.

Werden dagegen Basislacke eingesetzt, bei denen bei der Herstellung des Polyurethanharzes als Komponente (A) nur Polyesterdiol (Säurekomponente besteht zu 50 mol% aus Dimerfettsäure) eingesetzt wurden (Vergleichsbeispiel 1), so ist die Effekstabilität bei 8wöchiger Lagerung des Basislackes völlig unzureichend.

Werden Basislacke eingesetzt, bei denen bei der Herstellung des Polyurethanharzes die Komponente (A) keine Polyesterdiol enthält, deren Säurekomponente mindestens 60 Gew.% einer aliphatischen Dicarbonsäure mit mehr als 18 C-Atomen enthält (Vergleichsbeispiel 2 und 3), so zeigen die resultierenden Beschichtungen nur eine sehr schlechte Belastbarkeit im Schwitzwasserkonstantklima.

30

1 Weiterhin können die Basisbeschichtungszusammensetzungen in
den zur Anwendung kommenden Applikationsgeräten problemlos
verarbeitet werden.

31

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Überzuges auf einer Substratoberfläche, bei welchem
 - (1) als Basisbeschichtungszusammensetzung eine wäßrige Dispersion aufgebracht wird, die
 - (a) als filmbildendes Material mindestens ein Polyurethanharz mit einer Säurezahl von 5 bis 70 mg KOH/g, welches herstellbar ist, indem aus
 - (A) einer Mischung aus linearen Polyetherdiolen und Polyesterdiolen,
 - (B) Diisocyanaten,
 - (C) Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthalten, wobei zumindest ein Teil der als Komponente (C) eingesetzten Verbindungen mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, die vorzugsweise vor der Umsetzung neutralisiert worden ist, ein endständige Isocyanatgruppen aufweisendes Zwischenprodukt (2) hergestellt worden ist, dessen freie Isocyanatgruppen anschließend mit
 - (D) mindestens drei Hydroxygruppen enthaltenden Polyolen, vorzugsweise Triolen, umgesetzt worden sind und das so gewonnene Reaktionsprodukt in eine wäßrige Phase überführt worden ist,
 - (b) Pigmente und
 - (c) weitere übliche Hilfstoffe enthält,
 - (2) aus der in Stufe (1) aufgetragenen Zusammensetzung ein Polymerfilm auf der Oberfläche gebildet wird,

32

- 1
- (3) auf der so erhaltenen Basisschicht eine geeignete transparente Deckschichtzusammensetzung aufgebracht und anschließend
- 5 (4) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird,

dadurch gekennzeichnet, daß

- 10 I) als Komponente (A) eine Mischung aus 10 bis 90 mol% linearen Polyetherdiolen (A1) mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 400 bis 2000 und 90 bis 10 mol% Polyesterdiolen (A2) mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 400 bis 2000 eingesetzt wird, wobei die Summe aus (A1) und (A2) jeweils 100 mol% ergibt und wobei das Polyesterdiol (A2) hergestellt worden ist aus
- 15 a) einem Diol und
- b) einer Säurekomponente, die zu 60 bis 100 Gew.%, bevorzugt 100 Gew.%, bezogen auf die Säurekomponente, aus einer oder mehreren aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren mit mehr als 18 C-Atomen im Molekül und zu 40 bis 0 Gew.%, aus einer oder mehreren Dicarbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen im Molekül, besteht,
- 20
- 25

- 30 II) die Mengen der Komponenten (A), (B) und (C) so gewählt werden, daß das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu der Summe der OH-Gruppen der Komponente (A) und der reaktiven Gruppen der Komponente (C) 2:1 bis 1,05:1, bevorzugt 1,5:1 bis 1,1:1 beträgt und

- 35 III) die Menge der Komponente (D) so gewählt wird, daß das Äquivalentverhältnis der OH-Gruppen der Komponente (D) zu den NCO-Gruppen des Zwischenprodukts (Z) 0,5:1 bis 4:1, bevorzugt 0,75:1 bis 3,5:1, beträgt.

33

- 1
2. Basisbeschichtungszusammensetzung zur Herstellung von mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Überzügen bestehend aus einer wäßrigen Dispersion, die
- 5

- 10 (a) als filmbildendes Material mindestens ein Polyurethanharz mit einer Säurezahl von 5 bis 70 mg KOH/g, welches herstellbar ist, indem aus

(A) einer Mischung aus linearen Polyetherdiolen und Polyesterdiolen,

(B) Diisocyanaten,

- 15 (C) Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthalten, wobei zumindest ein Teil der als Komponente (C) eingesetzten Verbindungen mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, die vorzugsweise vor der Umsetzung neutralisiert worden ist, ein endständige Isocyanatgruppen aufweisendes Zwischenprodukt (Z) hergestellt worden ist, dessen freie Isocyanatgruppen anschließend mit
- 20 (D) mindestens drei Hydroxygruppen enthaltenden Polyolen, vorzugsweise Triolen,
- 25 umgesetzt worden sind und das so gewonnene Reaktionsprodukt in eine wäßrige Phase überführt worden ist,

(b) Pigmente und

(c) weitere übliche Hilfsstoffe

enthält, dadurch gekennzeichnet, daß

- 30 I) als Komponente (A) eine Mischung aus 10 bis 90 mol% linearen Polyetherdiolen (A1) mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 400 bis 2000 und 90 bis 10 mol% Polyesterdiolen (A2) mit einem
- 35

34

35

- 1 Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 400 bis 2000 eingesetzt wird, wobei die Summe aus (A1) und (A2) jeweils 100 mol% ergibt und wobei das Polyesterdiol (A2) hergestellt worden ist aus
- 5 a) einem Diol und
b) einer Säurekomponente, die zu 60 bis 100 Gew.%, bevorzugt 100 Gew.%, bezogen auf die Säurekomponente, aus einer oder mehreren aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren mit mehr als 18 C-Atomen im Molekül und zu 40 bis 0 Gew.% aus einer oder mehreren Dicarbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen im Molekül, besteht.
- 10
- 15 II) die Mengen der Komponenten (A), (B) und (C) so gewählt werden, daß das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu der Summe der OH-Gruppen der Komponente (A) und der reaktiven Gruppen der Komponente (C) 2:1 bis 1,05:1, bevorzugt 1,5:1 bis 1,1:1, beträgt und
- 20
- III) die Menge der Komponente (D) so gewählt wird, daß das Äquivalentverhältnis der OH-Gruppen der Komponente (D) zu den NCO-Gruppen des Zwischenproduktes (2) 0,5:1 bis 4:1, bevorzugt 0,75:1 bis 3,5:1, beträgt.
- 25
3. Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Überzuges auf einer Substratoberfläche, bei welchem
- 30 (1) als Basisbeschichtungszusammensetzung eine wäßrige Dispersion aufgebracht wird, die
(a) als filmbildendes Material mindestens ein Polyurethanharz mit einer Säurezahl von 5 bis 70 mg KOH/g, welches herstellbar ist, indem aus
(A) einer Mischung aus linearen Polyetherdiolen und Polyesterdiolen,
(B) Diisocyanaten,
- 35
- 1 (C) Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthalten, wobei zumindest ein Teil der als Komponente (C) eingesetzten Verbindungen mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, die vorzugsweise vor der Umsetzung neutralisiert worden ist, und
- 5 (D) mindestens drei Hydroxygruppen enthaltende Polyole, vorzugsweise Triole, miteinander umgesetzt worden sind und das so gewonnene Reaktionsprodukt in eine wäßrige Phase überführt worden ist,
- 10 (b) Pigmente und
(c) weitere übliche Hilfsstoffe enthält,
- 15 (2) aus der in Stufe (1) aufgetragenen Zusammensetzung ein Polymerfilm auf der Oberfläche gebildet wird,
(3) auf der so erhaltenen Basisschicht eine geeignete transparente Deckschichtzusammensetzung aufgebracht und anschließend
- 20 (4) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird,
- 25 dadurch gekennzeichnet, daß
- I) als Komponente (A) eine Mischung aus 10 bis 90 mol% linearen Polyetherdiolen (A1) mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 400 bis 2000 und 90 bis 10 mol% Polyesterdiolen (A2) mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 400 bis 2000 eingesetzt wird, wobei die Summe aus (A1) und (A2) jeweils 100 mol% ergibt und wobei das Polyesterdiol (A2) hergestellt worden ist aus
- 30 a) einem Diol und
- 35

36

37

- 1 b) einer Säurekomponente, die zu 60 bis 100 Gew.%, bevorzugt 100 Gew.%, bezogen auf die Säurekomponente, aus einer oder mehreren aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren mit mehr als 18 C-Atomen im Molekül und zu 40 bis 0 Gew.% aus einer oder mehreren Dicarbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen im Molekül, besteht,
- 10 II) die Mengen der Komponenten (A), (B), (C) und (D) so gewählt werden, daß das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen der Komponente (B) zu der Summe der gegenüber NCO-Gruppen reaktiven Gruppen der Komponenten (A), (C) und (D) 2:1 bis 1:2, bevorzugt 1,5:1 bis 1:1,5, beträgt.
- 15 4. Basisbeschichtungszusammensetzung zur Herstellung von mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Überzügen bestehend aus einer wäßrigen Dispersion, die
- 20 (a) als filmbildendes Material mindestens ein Polyurethanharz mit einer Säurezahl von 5 bis 70 mg KOH/g, welches herstellbar ist, indem
- 25 (A) eine Mischung aus linearen Polyesterdiolen und Polyesterdiolen,
- (B) Diisocyanate,
- (C) Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthalten, wobei zumindest ein Teil der als Komponente (C) eingesetzten Verbindungen mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, die vorzugsweise vor der Umsetzung neutralisiert worden ist, und
- 30 (D) mindestens drei Hydroxylgruppen enthaltende Polyole, vorzugsweise Triole,
- 35 miteinander umgesetzt worden sind und das so gewonnene Reaktionsprodukt in eine wäßrige Phase überführt worden ist,
- 1 (b) Pigmente und
- 5 (c) weitere übliche Hilfsstoffe
- enthält, dadurch gekennzeichnet, daß
- 10 I) als Komponente (A) eine Mischung aus 10 bis 90 mol% linearen Polyesterdiolen (A1) mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 400 bis 2000 und 90 bis 10 mol% Polyesterdiolen (A2) mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 400 bis 2000 eingesetzt wird, wobei die Summe aus (A1) und (A2) jeweils 100 mol% ergibt und wobei das Polyesterdiol (A2) hergestellt worden ist aus
- 15 a) einem Diol und
- b) einer Säurekomponente, die zu 60 bis 100 Gew.%, bevorzugt 100 Gew.%, bezogen auf die Säurekomponente, aus einer oder mehreren aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren mit mehr als 18 C-Atomen im Molekül und zu 40 bis 0 Gew.% aus einer oder mehreren Dicarbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen im Molekül, besteht,
- 20 II) die Mengen der Komponenten (A), (B) und (C) so gewählt werden, daß das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen der Komponente (B) zu der Summe der gegenüber NCO-Gruppen reaktiven Gruppen der Komponenten (A), (C) und (D) 2:1 bis 1:2, bevorzugt 1,5:1 bis 1:1,5, beträgt.
- 25 5. Basisbeschichtungszusammensetzung oder Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (A) eine Mischung aus 20 bis 80 mol% linearen Polyesterdiolen (A1) und 80 bis 20 mol% Polyesterdiolen (A2) eingesetzt wird.

38

1 6. Basisbeschichtungszusammensetzung oder Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (A) eine Mischung aus 25 bis 70 mol% linearen Polyetherdiolen (A1) und 75 bis 30 mol% Polyesterdiolen (A2) eingesetzt wird.

10 7. Basisbeschichtungszusammensetzung oder Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zum Aufbau des Polyesterdiols (A2) Dimerfettsäure als langkettige aliphatische Dicarbonsäure eingesetzt wird.

15 8. Basisbeschichtungszusammensetzung oder Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (D) Trimethylolpropan eingesetzt wird.

20 9. Basisbeschichtungszusammensetzung oder Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisbeschichtungszusammensetzung als zusätzliche Bindemittelkomponente ein wasserverdünbares Melaminharz in einem Anteil von 1 bis 80 Gew.%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.%, bezogen auf den Festkörpergehalt der Polyurethandispersion, enthält.

25 10. Basisbeschichtungszusammensetzung oder Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisbeschichtungszusammensetzung als weitere Bindemittelkomponente ein wasserverdünbares Polyesterharz und/oder ein wasserverdünbares Polyacrylatharz enthält, wobei das Gewichtsverhältnis Melaminharz zu Polyesterharz und/oder Polyacrylatharz 2:1 bis 1:4 beträgt und der Gesamtanteil an Melaminharz, Polyester und Polyacrylatharz, bezogen auf den Festkörpergehalt der Polyurethandispersion, 1 bis 80 Gew.%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.%, beträgt.

39

1 11. Basisbeschichtungszusammensetzung oder Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisbeschichtungszusammensetzung als zusätzliche Bindemittelkomponente ein blockiertes Polyisocyanat, zusammen mit einem wasserverdünbaren Polyesterharz und/oder einem wasserverdünbaren Polyacrylatharz, enthält, wobei der Anteil an Polyisocyanat, Polyesterharz und/oder Polyacrylatharz insgesamt 1 bis 80 Gew.%, bezogen auf den Festkörpergehalt der Polyurethandispersion, beträgt.

15 12. Basisbeschichtungszusammensetzung oder Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisbeschichtungszusammensetzung 0,5 bis 25 Gew.%, bezogen auf den gesamten Festkörpergehalt an Bindemitteln, Metallpigmente enthält.

20 13. Verwendung der Basisbeschichtungszusammensetzungen nach einem der Ansprüche 2 und 4 bis 12 für die Herstellung von mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Überzügen auf Substratoberflächen.

25 14. Substrat, beschichtet mit einem mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Überzug, der erhalten worden ist, indem
(1) eine Basisbeschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 und 4 bis 12 aufgebracht worden ist,
(2) aus der in Stufe (1) aufgetragenen Zusammensetzung ein Polymerfilm auf der Oberfläche gebildet worden ist,
(3) auf der so erhaltenen Basisbeschichtung eine geeignete transparente Deckschicht-Zusammensetzung aufgebracht worden ist und anschließend
(4) die Basisbeschichtung zusammen mit der Deckschicht eingebrannt worden ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/EP 89/00868

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all)
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC
Int.Cl. 5 C 08 G 18/08, C 08 G 18/40, C 09 D 175/04

II. FIELDS SEARCHED

Classification System	Minimum Documentation Searched	Classification Symbols
Int.Cl. 5	C 08 G, C 09 D	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched		

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No. 1
P, A	EP, A, 0299148 (BASF) 18 January 1989, see page 4, line 28 - page 9, line 55; claims 1-17	1-5, 7-14
A	EP, A, 0228003 (BASF) 8 July 1987, see page 3, line 8 - page 7, line 53; claims 1-10 & DE, A, 3545618 cited in the application	1-14
A	US, A, 4423179 (GUGLIARDO) 27 December 1983, see column 3, line 12 - column 7, line 13, claims 1-17 cited in the application	1-14

* Special categories of cited documents: 1.
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"U" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another document or other special reason (as specified)
"O" other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
2.
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but intended for consideration of the principle of novelty concerning the invention
"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step
"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the prior art is taken into account
"Z" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the prior art is taken into account and the results, such combination being obvious to a person skilled in the art.

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
13 November 1989 (13.11.89)	08 December 1989 (08.12.89)
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer
European Patent Office	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) January 1985

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 8900868
SA 30302

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 01/12/89. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members	Publication date
EP-A- 0299148	18-01-89	US-A- 4791168 AU-A- 1460088 JP-A- 1045477 ZA-A- 8802682	13-12-88 20-10-88 17-02-89 04-10-88
EP-A- 0228003	08-07-87	DE-A- 3545618 AU-A- 6842787 WO-A- 8703829 EP-A- 0279813	25-06-87 15-07-87 02-07-87 31-08-88
US-A- 4423179	27-12-83	None	

EP/ISA FORM 1007b

For more details about this annex, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Abkommen PCT/EP 89/00868

I. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationsnummern sind alle anzugeben)
 Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC
 in C 5: C 08 G 18/08, C 08 G 18/40, C 09 D 175/04

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierte Minderzucht?

Klassifikationsnummern

Int. Cl. 5

C 08 G, C 09 D

Recherchierte nicht zum Minderzucht gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN

Art. 17. Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile

Bsp. Anspruch IV, 13

P, A EP, A, 0299148 (BASF) 18. Januar 1989, siehe Seite 4, Zeile 28 - Seite 9, Zeile 55; Ansprüche 1-17

A

EP, A, 0228003 (BASF) 8. Juli 1987, siehe Seite 3, Zeile 8 - Seite 7, Zeile 53; Ansprüche 1-10 & DE, A, 3545618

1-14

A

US, A, 4423179 (GUARILARDO) 27. Dezember 1983, siehe Spalte 3, Zeile 12 - Spalte 7, Zeile 13; Ansprüche 1-17

1-14

In der Anmeldung erwähnt

"A" Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"B" Veröffentlichungen, die in der Anmeldung nicht erwähnt sind

"C" Situationsdokumente, die jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"D" Veröffentlichungen, die eingereicht in, einen Prioritätsanspruch zweifelhafte Rechte zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung verschoben ist (wie ausgestellt)

"E" Veröffentlichungen, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Ausstellung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen beziehen

"F" Veröffentlichungen, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"G" Veröffentlichungen, die nach dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"H" Veröffentlichungen, die nach dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"I" Veröffentlichungen, die nach dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"J" Veröffentlichungen, die nach dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"K" Veröffentlichungen, die nach dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichungen, die nach dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"M" Veröffentlichungen, die nach dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"N" Veröffentlichungen, die nach dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"O" Veröffentlichungen, die nach dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"P" Veröffentlichungen, die nach dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"Q" Veröffentlichungen, die nach dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"R" Veröffentlichungen, die nach dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"S" Veröffentlichungen, die nach dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Veröffentlichungen, die nach dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"U" Veröffentlichungen, die nach dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"V" Veröffentlichungen, die nach dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"W" Veröffentlichungen, die nach dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"X" Veröffentlichungen, die nach dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"Y" Veröffentlichungen, die nach dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"Z" Veröffentlichungen, die nach dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"AA" Veröffentlichungen, die nach dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"AB" Veröffentlichungen, die nach dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"AC" Veröffentlichungen, die nach dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"AD" Veröffentlichungen, die nach dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"AE" Veröffentlichungen, die nach dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"AF" Veröffentlichungen, die nach dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"AG" Veröffentlichungen, die nach dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"AH" Veröffentlichungen, die nach dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"AI" Veröffentlichungen, die nach dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

IV. BESCHREIBUNG
 Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 13. November 1989
 Internationale Recherchebehörde
 Europäische Patentamt
 T.K. WILLIS

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 8900868
 5A 30302

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obigen internationalen Recherchenbericht angeführten Patente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am 01/12/89.
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0299148	18-01-89	US-A- 4791168	13-12-88
		AU-A- 1460088	20-10-88
		JP-A- 1045477	17-02-89
		ZA-A- 8802682	04-10-88
EP-A- 0228003	08-07-87	DE-A- 3545618	25-06-87
		AU-A- 6842787	15-07-87
		WO-A- 8703829	02-07-87
		EP-A- 0279813	31-08-88
US-A- 4423179	27-12-83	Keine	

EPD FORM P0471

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Anhang zum Europäischen Patentamt, Nr.12/82